

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60422

(P2002-60422A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 F 8/32

C 0 8 F 8/32

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-244223 (P2000-244223)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 知野 圭介

神奈川県平塚市迫分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

Fターム (参考) 4J100 AJ09Q AS03P BA04H BA16H

BA29H BA35H BA40H BC43H

BC73H CA04 CA31 HA61

HC43 HC46 HC47 HC59 HC63

JA28 JA29

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー

(57) 【要約】

【課題】 通常の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により硬化と流動化とを繰り返し再現しうる熱可塑性エラストマー、その製造方法およびそれを用いたゴム組成物の提供。

【解決手段】 ハメットの規則の置換基定数 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が0の無置換の芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有する熱可塑性エラストマーを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハメットの規則の置換基定数 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が0の無置換の芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有する熱可塑性エラストマー。

【請求項2】前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有する請求項1に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項3】前記 σ が正の値の置換基が、ハロゲン基、フェニル基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基およびカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種である請求項1にまたは2に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項4】前記 σ が負の値の置換基が、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項5】前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環とを側鎖に有する請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項6】前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、含窒素複素環とを側鎖に有する請求項1～4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項7】さらにカルボニル含有基を側鎖に有する請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを含有するゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返して再現する熱可塑性エラストマーと、その製造方法、およびそれを用いたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマーは、高分子物質と加硫剤とが共有結合した安定な三次元網目構造を有する従来の加硫ゴムに対して、物理的架橋を利用するものであり、予備成形などを含む煩雑な加硫・成形工程を必要とせずに、熱可塑性樹脂と同様に、加熱溶解により容易に成形加工することができる。このような熱可塑性エラストマーの典型例としては、樹脂成分とゴム成分とを含み、常温では微結晶性樹脂成分が三次元網目構造の架橋点の役割を果たすハードセグメントとなり、ゴム成分（ソフトセグメント）の塑性変形を阻止し、昇温により樹脂成分の軟化あるいは融解により塑性変形する熱可塑性エラストマーが知られている。しかし、このような熱可塑性エラストマーでは、樹脂成分を含んでいるためゴム弾性が低下しやすい。そのため、樹脂成分を含まずに

熱可塑性が付与できる材料が求められている。

【0003】一方、近年、環境保護や省資源等の立場から、使用済み材料の再利用が望まれている。このような状況において、オレフィン系熱可塑性樹脂などの熱可塑性樹脂は、耐熱性と高温時の機械的強度などの改良のために、シラノール縮合反応などの利用による架橋処理を施す方法が多用されている。しかし、この方法により架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有しておらず、熔融成形による再利用は不可能であるため、架橋体と熱可塑性との両立が強く求められている。かかる課題に対し、本発明者らは先に、水素結合を形成しうる反応部位を有するエラストマーと、このエラストマーの反応部位と水素結合しうる反応部位を有する化合物とを含有するエラストマー組成物が、水素結合を利用して熱可逆的に架橋形成と架橋解離とを繰り返して再現できることを開示した（特開平11-209524号公報）。このエラストマー組成物は、変性を受けていないオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すことができ、低温では、架橋形成により優れた破断強度などの機械的強度を有しており、リサイクル可能な材料としてさらなる研究が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、通常の熱可塑性樹脂の成形温度で十分に熔融流動性を示すとともに、常温では安定な架橋構造を形成し、ゴム弾性を有しており、温度変化により硬化と流動化とを繰り返して再現する熱可塑性エラストマーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返して行っても物性の低下しない、リサイクル性により優れた材料を得るため、鋭意検討したところ、芳香環の有する π 電子による分子間あるいは分子内相互作用が熱可塑性エラストマーのリサイクル性をより優れたものとするを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、ハメットの規則の置換基定数 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が0の無置換の芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有する熱可塑性エラストマーを提供するものである。前記熱可塑性エラストマーにおいて、前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有することが好ましい。ここで、前記 σ が正の値の置換基が、ハロゲン基、フェニル基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基およびカルボキシ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、前記 σ が負の値の置換基が、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、水酸基およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0006】前記熱可塑性エラストマーが、前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環とを側鎖に有することが好ましい。または、前記熱可塑性エラストマーが、前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、含窒素複素環とを側鎖に有することが好ましい。前記熱可塑性エラストマーは、さらにカルボニル含有基を側鎖に有することが好ましい。または、前記熱可塑性エラストマーは、カルボニル含有基を側鎖に有さなくてもよい。さらに、本発明は、前記熱可塑性エラストマーを含有するゴム組成物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をより詳しく説明する。本発明の熱可塑性エラストマーは、ハメットの規則の置換基数 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が0の無置換の芳香環および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種を側鎖に有することを特徴としている。なかでも、前記側鎖が前記 σ が正の値の置換基を有する芳香環、前記 σ が負の値の置換基を有する芳香環、および含窒素複素環から選ばれる少なくとも2種であることが好ましい。ここでハメットの規則とは、有機化合物の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論じるために、1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則である。置換基数 σ は、置換基の種類と位置によって決まる定数であり、無置換の場合では $\sigma = 0$ 、電子供与性基では $\sigma < 0$ 、電子吸引性基では $\sigma > 0$ となる傾向があることが知られている。

【0008】本発明に用いられる σ が0である無置換の芳香環としては、例えばベンゼン環が好ましく挙げられる。また、本発明に用いられる σ が正の値を有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン基、フェニル基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基およびカルボキシル基などが好ましく挙げられ、これらのうちから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これ

らの置換基を有することにより、芳香環の π 電子密度が高まる傾向がある。置換位置は特に限定されない。置換基を2個有する場合には、この2個の置換基がオルト、メタ、パラのいずれでもよく、3個以上でも同様である。

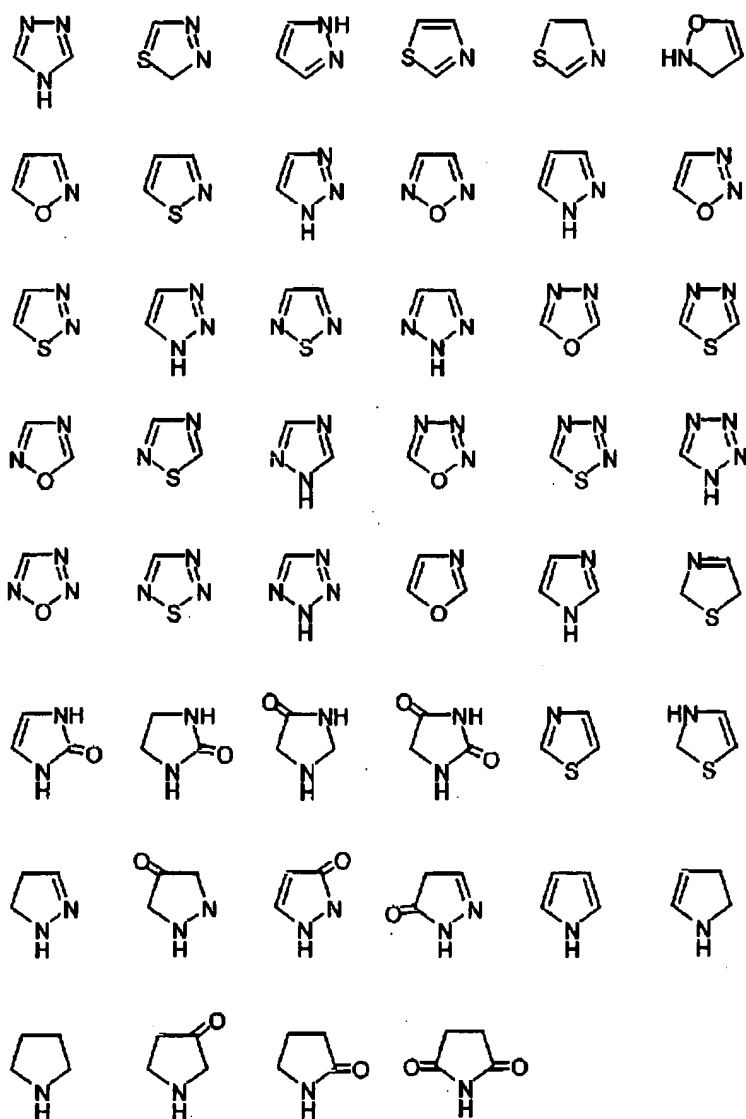
【0009】 σ が負の値の置換基としては、アルキル基、メトキシ基、フェノキシ基、水酸基およびアミノ基などが好ましく挙げられ、これらのうちから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。 σ が正の場合と同様に、置換位置は特に限定されない。アルキル基としては、炭素数1~20の直鎖あるいは分岐鎖が好ましく、炭素数1~6の直鎖あるいは分岐鎖であることがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等が好ましく挙げられる。アミノ基は、1または2のメチル基、エチル基、プロピル基などの置換基を有するアミノ基であってもよく、置換基を有するアミノ基としては、具体的には、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基などが好ましく挙げられる。

【0010】本発明の熱可塑性エラストマーは、無置換の芳香環($\sigma = 0$)、または $\sigma > 0$ あるいは $\sigma < 0$ の置換基が結合した、上記芳香環を側鎖に有していてもよい。また、本発明の熱可塑性エラストマーは、側鎖に含窒素複素環を有していてもよい。

【0011】本発明に用いられる含窒素複素環としては、環員元素として窒素原子を含むものであれば特に限定されないが、そのほか環員元素として酸素原子、硫黄原子、リン原子などを含んでもよい。例えば、下記に示す5員環式含窒素複素環や、トリアジン、トリアゾリジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン、フェナジン、プテリジンなどが好ましく用いられる。

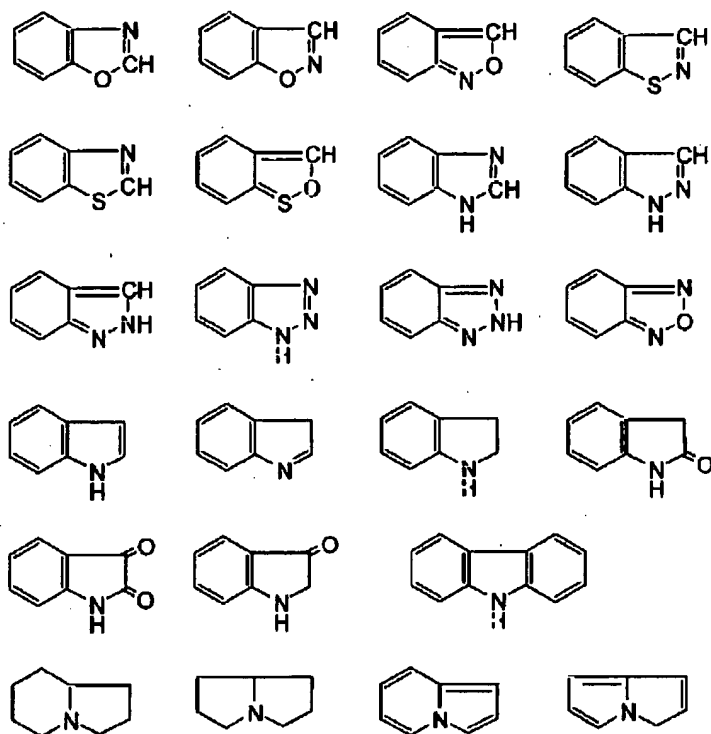
【0012】

【化1】



【0013】また、上記複素環にベンゼン環が縮合したものや、上記単環複素環同士が縮合したものも用いることができ、例えば下記の縮合環が好ましく挙げられる。

【0014】
【化2】



【0015】上記含窒素複素環は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、(イソ)プロポキシ基などのアルコキシ基、フッ素、塩素、ヨウ素などのハロゲン基、シアノ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、カルボニルオキシ基、エーテル基、アシル基、チオエーテル基などが挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。置換位置は特に限定されず、置換基数も限定されない。また、上記複素環は芳香族性を有していても有していなくてもよいが、芳香族性を有しているとより強い相互作用を発現できるため好ましく、なかでも、5員環式含窒素複素環が特にこの点で優れる。上記複素環は、水素付加あるいは脱離されたものであってもよい。

【0016】上記置換基($\sigma > 0$ あるいは $\sigma < 0$)を有する芳香環、無置換の芳香環($\sigma = 0$)または含窒素複素環(以下、これらを総称し「本発明の環構造」ともいう)は、本発明の熱可塑性エラストマーの主鎖を構成するエラストマー性ポリマーの側鎖として導入される。

【0017】ここで、本発明に用いられるエラストマー性ポリマーについて説明する。本発明において、エラストマー性ポリマーとは、ガラス転移温度(T_g)が、室温(25℃)以下のポリマーのことをいう。本発明のエラストマー性ポリマーは、一般的に加硫(架橋、硬化)用ゴム弾性材料として公知の天然高分子または合成高分子である。このようなエラストマー性ポリマーとしては、例えば、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴムなどのジエン系ゴ

ム、ブチルゴム、エチレン-プロピレン系ゴム(EPDM、EPM)、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、フッ素ゴムなどのオレフィン系ゴム、エビクロロヒドリリングム、多硫化ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。また、樹脂成分を含む熱可塑性エラストマー(TPE)であってもよく、例えば、水添されていてもよいポリスチレン系TPE(SBS、SIS、SEBS)、ポリオレフィン系TPE、ポリ塩化ビニル系TPE、ポリウレタン系TPE、ポリエステル系TPEまたはポリアミド系TPEなどであってもよい。

【0018】上記エラストマー性ポリマーは、液状または固体状のいずれであってもよい。また、その分子量は特に限定されず、使用目的、架橋密度などに応じて適宜選択することができるが、熱可塑性エラストマーを製造する際の利便性、加熱(脱架橋)時の流動性を優先させる場合には液状ゴムが好ましい。また、液状を示すような分子量であることが好ましく、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムでは重量平均分子量が1,000~100,000が好ましく、10,000~100,000程度であることがより好ましい。一方、ゴムの強度を優先させる場合には固体ゴムが好ましく、重量平均分子量が100,000~2,000,000が好ましく、300,000~1,000,000がより好ましい。

【0019】本発明の熱可塑性エラストマーは、上記エラストマー性ポリマーに本発明の環構造を側鎖に有することにより、熱可逆的に架橋形成と架橋解離とを繰り返して再現でき、120℃以下ではゴム弾性を有し、引張強

度は非常に高く、120℃を超えると流動性が付与されて再成形が可能となり、しかも架橋形成と架橋解離とを繰り返して行っても物性が低下せず、リサイクル性に優れた材料となる。また、側鎖を導入する前の未架橋のエラストマー性ポリマーの場合では、コールドフローをしてしまい、成形しても元の形を保持しておくことが難しいが、本発明の熱可塑性エラストマーでは、擬似的架橋により、一度成形すると再加熱しない限り形状が保持される点で成形性に優れる。これらの効果には、芳香環上の π 電子同士の相互作用が寄与しているものと考えられる。すなわち、 π 電子同士の電気的相互作用が分子間あるいは分子内ではたらき、ある温度以下では擬似的架橋が形成されるが、加熱してある温度を超えると、分子運動が活発となって架橋が保持できなくなり、その結果、流動性を帯びるものと考えられる。また、本発明の熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂に擬似的架橋を導入する場合に比べて、柔軟性が高い。一般に、熱可塑性樹脂は、主鎖あるいは側鎖間の相互引力による擬似的架橋で強度を出しており、Tgが非常に高く、柔軟性に乏しく、非常に硬い。それに対し、本発明の熱可塑性エラストマーは、Tgが低く、架橋部位にのみ引力がはたらくためである。

【0020】本発明の側鎖としては、上述の環構造のうち少なくとも2種を含んでいるが、上述の観点から、 π 電子間の相互作用がより高められる組み合わせ、すなわち、 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、 σ が負の値の置換基を有する芳香環とを有することが好ましい。または、 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、含窒素複素環とを側鎖に有することが好ましい。これらの側鎖を組み合わせることにより、分子間あるいは分子内で相補的に π 電子間相互作用がはたらきうるためである。

【0021】本発明の環構造は、主鎖と直接結合していてもよいが、合成上の観点から、これらの環基と、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、チオール基またはスルフィド基などの、主鎖と共有結合しうる基を含む化合物を反応させることにより、アミド基、メチレン基、エチレン基、カルボニルオキシ基、チオエーテル基などの結合基を介して結合しているのが好ましい。これらのうちでも、特にアミド基、カルボニルオキシ基が相補的な水素結合を形成する点で好ましい。

【0022】また、本発明の熱可塑性エラストマーは、上記本発明の環構造に加えて、さらにカルボニル含有基を、本発明の環構造と同一側鎖あるいは別の側鎖に有していてもよい。カルボニル含有基は、例えば、アミド、カルボニルオキシ、イミド、カルボキシル基などが挙げられる。このような基を導入しうる化合物は特に限定されず、例えば、カルボン酸化合物およびその誘導体など

が挙げられる。カルボン酸化合物としては、飽和または不飽和の炭化水素基を有する有機酸が挙げられ、炭化水素基は、脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸などいずれであってもよい。また、カルボン酸誘導体としてはカルボン酸無水物、エステル、ケトン、アミノ酸、アミド類、イミド類、チオカルボン酸（メルカプト基含有カルボン酸）などが挙げられる。

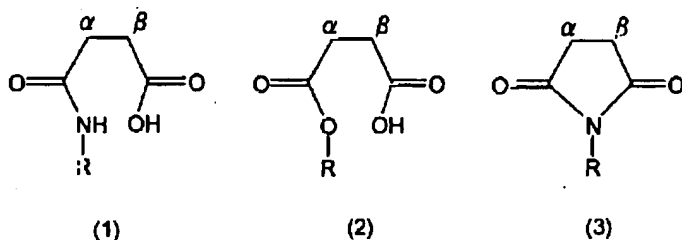
【0023】具体的には、マロン酸、マレイン酸、スクシン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、p-フェニレンジ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-アミノ安息香酸、メルカプト酢酸などのカルボン酸および置換基含有カルボン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸などの酸無水物、マレイン酸エステル、マロン酸エステル、スクシン酸エステル、グルタル酸エステル、酢酸エチルなどの脂肪族エステル、フタル酸エステル、イソフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、エチル-m-アミノベンゾエート、メチル-p-ヒドロキシベンゾエートなどの芳香族エステル、キノロン、アントラキノロン、ナフトキノロンなどのケトン、グリシン、トリシン、ピシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、スレオニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、メチオニン、プロリン、N-(p-アミノベンゾイル)- β -アラニンなどのアミノ酸、マレインアミド、マレインアミド酸（マレインモノアミド）、コハク酸モノアミド、5-ヒドロキシバレルアミド、N-アセチルエタノールアミン、N, N'-ヘキサメチレンビス（アセトアミド）、マロンアミド、シクロセリン、4-アセトアミドフェノール、p-アセトアミド安息香酸などのアミド類、マレインイミド、スクシンイミドなどのイミド類が挙げられる。

【0024】これらのうちでも、本発明のカルボニル含有基としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸などの環状酸無水物から導かれることが好ましく、特に無水マレイン酸から導かれることがより好ましい。

【0025】本発明の環構造は、エラストマー性ポリマーに上記環状酸無水物を結合させ、上記環構造と共有結合性基とを有する化合物を反応させて、環状酸無水物を開環し同一側鎖に結合させることもできる。同一側鎖に有する場合に本発明の側鎖は、例えば、下記式(1)、(2)または(3)に示される構造を有することにより、本発明のリサイクル性がより高められるため好ましい。

【0026】

【化3】



ここで、Rは本発明の環構造を表し、 α または β 位で主鎖と結合する。

【0027】本発明の熱可塑性エラストマーの側鎖が、上記式(1)～(3)の構造を有することにより、前述の π 電子間の相互作用に加え、分子内あるいは分子間で、カルボニル基、水酸基あるいはイミノ基、カルボキシル基、アミド基などが水素結合を形成することでもでき、擬似的架橋強度がより高められるものと考えられる。さらに、これらの水素結合性基と π 電子との相互作用($\text{NH}-\pi$ 、 $\text{OH}-\pi$ 、 $\text{CH}-\pi$ 相互作用など)が寄与している可能性もあり、本発明者は、これら複数の相互作用の寄与が組み合わさった結果、本発明の熱可塑性エラストマーのリサイクル性が実現したものと考えている。

【0028】本発明において、側鎖部分(moiety)の割合は、主鎖部分100重量部に対して、0.1～50重量部の割合で有していることが好ましく、0.1～35重量部の割合であることがより好ましい。この割合は、例えば主鎖部分がイソプレンゴムである場合には、イソプレンモノマー単位モルあたり、側鎖部分の導入されたモノマーが0.1～35モル%程度である。この範囲内であれば、分子間あるいは分子内でこれらの側鎖の相互作用のバランスがよく、本発明の熱可塑性エラストマーの架橋時の引張強度が非常に高く、かつゴム弾性を有したものとなる。側鎖部分の割合は、0.1重量部未満では架橋時の強度が充分でなく、50重量部を超えるとゴム弾性が損われるため好ましくない。カルボニル含有基を独立の側鎖として有する場合に、本発明の環構造を有する側鎖との割合は、1:1であると相補的な相互作用を発現できるため好ましい。また、本発明の熱可塑性エラストマーは、常温で所望のゴム弾性を得たい場合は、そのガラス転移温度が25℃以下であるのが好ましい。

【0029】本発明の熱可塑性エラストマーの製造方法は特に限定されず、通常の方法で合成できる。例えばカルボニル含有基と上記環構造とを同一側鎖に有する場合には、カルボニル含有基で変成されたエラストマー性ポリマーを、上述の環構造と共有結合性基とを有する化合物とを、通常室温から200℃程度で、3～5時間反応させることにより得られる。上記変性エラストマー性ポリマーは、例えば、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムと、メルカプト酢酸を含むトルエン溶液を、室温で窒素雰囲気下、1時間攪拌し、反応混合物をメタノールに沈殿させ、減圧乾燥することにより得られる。また、市販

品を用いることもでき、例えば、LIR-403、-410、-410A(以上、クラレ社製)などの無水マレイン酸変性イソプレンゴム、クライナック110、-221、-231(以上、ポリサー社製)などのカルボキシル変性ニトリルゴム、CPIB(日石化学社製)、HPIB(日石化学ラボ試作品)などのカルボキシル変性ポリブテン、ニュクレル(三井デュボンポリケミカル社製)、ユカロン(三菱化学社製)などが挙げられる。また、予め、カルボニル含有基と、上記環構造と共有結合性基とを有する化合物とを結合させた後、エラストマー性ポリマーの側鎖に導入させることもできる。

【0030】カルボニル含有基と上記環構造とを同一側鎖に有さず、互いに独立の側鎖として導入する場合には、エラストマー性ポリマーの製造時に、該ポリマーの主鎖を形成しうるモノマーと、上記基を導入しうる共重合モノマーとを共重合させて、上記熱可塑性エラストマーを直接製造してもよく、予め重合などにより主鎖(エラストマー性ポリマー)を形成し、次いで、上記基を導入しうる化合物でグラフト変性してもよい。

【0031】各製造方法において、エラストマー性ポリマーの側鎖の各基は、独立に結合しているか、あるいは互いに結合したものであるかは、NMR、IRスペクトルなどの通常用いられる分析手段により確認することができる。

【0032】以上のようにして得られる本発明の熱可塑性エラストマーは、カーボンブラックと混合して、組成物として用いることもできる。カーボンブラックは、用途に応じて適宜選択される。一般に、カーボンブラックは粒子径に基づいて、ハードカーボンとソフトカーボンとに分類される。ソフトカーボンはゴムに対する補強性が低く、ハードカーボンはゴムに対する補強性が強い。本発明では、特に、補強性の強いハードカーボンを用いるのが好ましく、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、10～70重量部、好ましくは20～60重量部、より好ましくは30～50重量部含んでいるのがよい。

【0033】また、本発明の目的を損わない範囲で、シリカ等の他の補強剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料などを添加することもできる。他の補強剤としては、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオ

リンクレー、焼成クレーなどが挙げられ、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、20~80重量部、より好ましくは30~60重量部添加するのがよい。老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、脂肪族および芳香族のヒンダードアミン系等の化合物が挙げられ、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)等が挙げられ、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料などが挙げられ、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、0.1~10重量部、より好ましくは1~5重量部添加するのがよい。

【0034】本発明の熱可塑性エラストマーは自己架橋することができるが、本発明の目的を損わない範囲で、加硫剤、加硫助剤、加硫促進剤などを併用することもできる。加硫剤としては、粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどのイオウ系加硫剤や、亜鉛華、酸化マグネシウム、リサーチ、p-キノンジオキシム、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-p-ベンゾキノ、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、メチリンジアニンなどが挙げられる。加硫助剤としては、アセチル酸、プロピオン酸、ブタン酸、ステアリン酸、アクリル酸、マレイン酸等の脂肪酸；アセチル酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ブタン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、マレイン酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛などが挙げられる。加硫促進剤としては、テトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)、テトラエチルチウラムジスルフィド(TE TD)等のチウラム系；ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド・アンモニア系；ジフェニルグアニジン等のグアニジン系；ジベンゾチアジルジサルファイド(DM)等のチアゾール系；シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアמיד等のスルフェンアミド系；等が挙げられる。さらにアルキルフェノール樹脂やそのハロゲン化物等を用いることもできる。

【0035】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、ゴム弾性を活用して種々の加硫ゴム用途に使用することができる。また、ホットメルト接着剤に含めると、耐熱性およびリサイクル性を向上させることができる。特に自動車周り、例えば、タイヤのトレッド、カーカス；外装のラジエータグリル、サイドモール、ガーニッシュ(ピラー、リア、カウルトップ)、エアロパーツ(エアダム、スポリラー)、ホイールカバー、ウェザーストリ

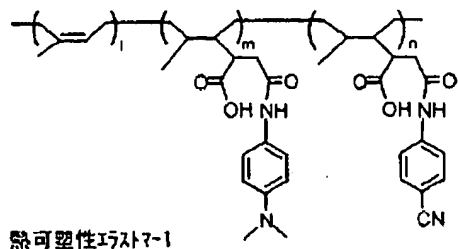
ップ、エアアウトレット・ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、換気口部品、防触対策部品(オーバーフェンダー、サイドシールパネル、モール、ウィンドー、フード、ドアベルト)、マーク類；ドア、ライト、ワイパーのウェザーストリップ、グラスラン、グラスランチャンネル等の内装窓枠用部品；エアダクトホース、ラジエーターホース、ブレーキホース；クランクシャフトシール、バルブステムシール、ヘッドカバーガasket、A/Tオイルクーラーホース、ミッションオイルシール、P/Sホース、P/Sオイルシール等の潤滑油系部品；燃料ホース、エミッションコントロールホース、インレットフィルターホース、タイヤフラム類等の燃料系部品；エンジンマウント、インタンクポンプマウント等の防振用部品；CVJブーツ、ラック&ピニオンブーツ等のブーツ類；A/Cホース、A/Cシール等のエアコンディショニング用部品；タイミングベルト、補機用ベルト等のベルト部品；ウィンドシールドシーラー、ビニルプラスチックゾルシーラー、嫌気性シーラー、ボディシーラー、スポットウェルドシーラー類；等に好適に用いることができる。また、ゴムの改質剤として、例えば流れ防止剤として、室温でコールドフローを起こす樹脂あるいはゴムに含めると、押出し時の流れやコールドフローを防止することができる。また、カーボンブラック等を含むことにより、引張強度、引裂き強度、曲げ強度がさらに向上させることができる。

【0036】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。はじめに、 σ が正の値の置換基を有する芳香環と、 σ が負の値の置換基を有する芳香環とを側鎖にもつ熱可塑性エラストマーAについて物性を評価した。＜熱可塑性エラストマー1の合成＞市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム(変性率2.7mol%、LIR-410A、クラレ社製)17.10g(8.8mmol)に、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン(東京化成社製)0.599g(4.4mmol)を加え、130℃で3時間加熱攪拌した。次いで、この反応物に、4-アミノベンゾニトリル(東京化成社製)0.52g(4.4mmol)を加え、130℃で3時間加熱攪拌した。均一になったことを確認した後、一晚放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物はNMR、IRにより、下記の模式的構造を有する熱可塑性エラストマー1であることを確認した。

【0037】以下、同様にして、対応する化合物を同じ割合で用いて熱可塑性エラストマー2~5を合成した。また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴム15.56g(8.01mmol)とN,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン1.09g(8.01mmol)とを反応させて、熱可塑性エラストマー6を得た。また、N,N-ジメチル-p-フェニレンジ

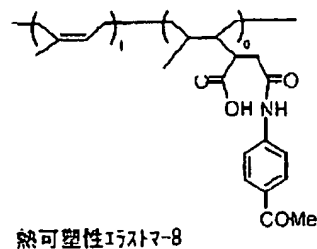
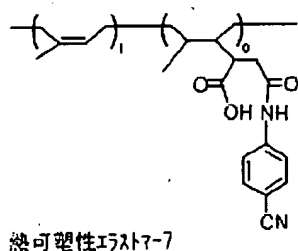
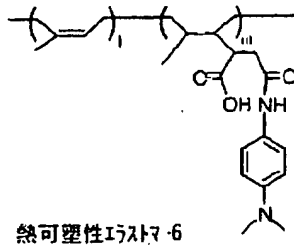
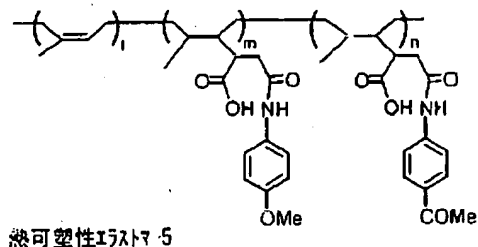
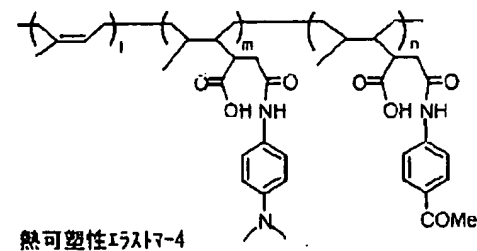
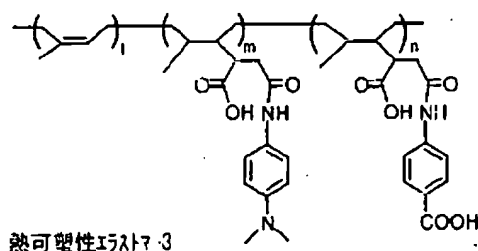
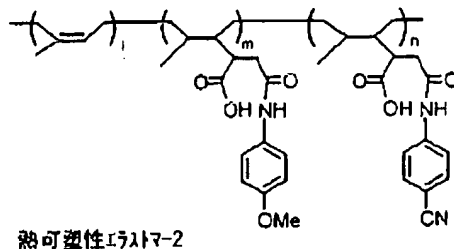
アミンに代えて、4-アミノベンゾニトリルを同じ割合で用いたことを除いては、熱可塑性エラストマー6と同様にして熱可塑性エラストマー7を得た。さらに、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミンに代えて、p-アミノアセトフェノンを同じ割合で用いたことを除いて



は、熱可塑性エラストマー6と同様にして熱可塑性エラストマー8を得た。得られた熱可塑性エラストマー1~8の模式的構造は以下のとおりである。

【0038】

【化4】



ここで、 $l:m:n \approx 97.3:1.35:1.35$ 、 $l:o \approx 97.3:2.7$ である。

【0039】実施例1~5

得られた熱可塑性エラストマー1~5について、JIS A硬度を測定し、120℃加熱時の状態を観察した。なお、JIS A硬度の測定方法は後述のとおりである。

【0040】比較例1~3

得られた熱可塑性エラストマー6~8について、実施例1~5と同様にしてJIS A硬度および120℃加熱

時の状態を観察した。結果を第1表に示す。

【0041】(JIS A硬度) 得られた熱可塑性エラストマー1~5を150℃で60分間プレス成形した後、厚さ1cm×縦5cm×横5cmの平板サンプルを作製した。得られた平板サンプルを3枚重ね、JIS K6253に準拠して、室温でJIS A硬度を測定した。

【0042】

【表1】

第 1 表

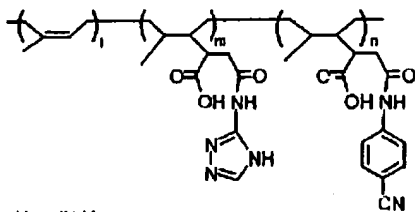
	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
熱可塑性エラストマー	1	2	3	4	5	6	7	8
JIS A 硬度	15	13	12	10	13	液状	液状	液状
120℃加熱時の状態	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状

【0043】次に、 σ が正の置換基を有する芳香環と、含窒素複素環とを側鎖にもつ熱可塑性エラストマーBについて物性を評価した。

＜熱可塑性エラストマー9の合成＞市販の無水マレイン酸変性イソプレンゴム（変性率2.7mol%、LIR-410A、クラレ社製）16.2857g（8.382mmol）に、4-アミノ安息香酸（ABA、東京化成社製）0.766g（5.585mmol）を加え、130℃で2時間加熱撹拌した。均一になったことを確認した後、一晚放置することによりゲル状の反応物を得た。次いで、この反応物に、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール（ATA、日本カーバイド社製）0.2349g（2.79mmol）を加え、160℃で3時間加熱撹拌した。均一になったことを確認した後、一晚放置することによりゲル状の反応物を得た。反応物はNMR、IRにより、下記の模式的構造を有する熱可塑性エラストマー9であることを確認した。

【0044】

【化5】



熱可塑性エラストマー9

ここで、 $l:m:n \approx 97.3:1.35:1.35$

【0045】以下、同様に、4-アミノ安息香酸、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、4-アミノピリジン（4AP、東京化成社製）、3-アミノピリジン（3AP、東京化成社製）の混合比を変えて、熱可塑性エラストマー10～15を合成した。なお、熱可塑性エラストマー9における $(m+n)/(l+m+n)$ の値は、熱可塑性エラストマー10～15についても同じである。各熱可塑性エラストマー9～15原料の混合モル比を第2表に示す。また、比較化合物として、上記無水マレイン酸変性イソプレンゴム16.28g（8.379mmol）と4-アミノ安息香酸1.149g（8.379mmol）とを反応させて、熱可塑性エラストマー16を得た。さらに、4-アミノ安息香酸に代えて、4-アミノピリジンを同じ割合で用いて、熱可塑性エラストマー16と同様に熱可塑性エラストマー17を得た。

【0046】実施例6～12

得られた熱可塑性エラストマー9～15について、室温でJIS A硬度を測定し、120℃加熱時の状態を観察した。JIS A硬度の測定方法は上述のとおりである。

【0047】比較例4、5

得られた熱可塑性エラストマー16、17について、実施例6～12と同様にJIS A硬度および120℃加熱時の状態を観察した。結果を第2表に示す。

【0048】

【表2】

第 2 表

	実 施 例							比 較 例	
	6	7	8	9	10	11	12	4	5
熱可塑性エラストマー	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ATA (モル)	3/1	1/2	2/3	0	0	0	0	0	0
4AP (モル)	0	0	0	1/3	1/2	2/3	0	0	1
ABA (モル)	2/3	1/2	1/3	2/3	1/2	1/3	1/2	1	0
3AP (モル)	0	0	0	0	0	0	1/2	0	0
JIS A 硬度	36	38	43	31	32	32	11	液状	液状
120℃加熱時の状態	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状

【0049】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明に従えば、エラストマー性ポリマーに、本発明の環構造、および必要に応じてカルボニル含有基を側鎖に導入することにより、温度変化により架橋形成と架橋解離とを繰り返し再

現しても、ゴム弾性等の物性が低下せず、リサイクル性に優れた熱可塑性エラストマーが得られる。本発明の環構造の組み合わせを用途に合わせて選択することにより、所望の引張強度が得られる。